

PENDOPAN TANPA ELEKTROD MANGAN DIOKSIDA ELEKTROLITIK
DENGAN NIKEL DAN PENCIRIAN

RAIZUL AZITA BT. AB. RASHID

Universiti Teknologi Malaysia

PENDOPAN TANPA ELEKTROD MANGAN DIOKSIDA ELEKTROLITIK
DENGAN NIKEL DAN PENCIRIANNYA

RAIZUL AZITA BT. AB. RASHID

Tesis ini dikemukakan
sebagai memenuhi syarat penganugerahan
ijazah Sarjana Sains (Kimia)

Fakulti Sains
Universiti Teknologi Malaysia

SEPTEMBER 2005

PENGHARGAAN

Alhamdulillah, ku panjatkan kesyukuran kehadiran Allah s.w.t kerana dengan taufiq dan inayahNya juga selawat dan salam buat junjungan Nabi Muhammad S.A.W serta para sahabat. Dengan izinNya, saya telah menyiapkan tesis ini dengan sempurnanya. Saya juga ingin merakamkan ribuan terima kasih dan sekalung penghargaan kepada Prof. Madya Dr. Madzlan Bin Aziz selaku penasihat dan Prof. Madya Tuan Haji Jamil Bin Yusof selaku ko-penasihat di dalam penyelidikan yang dijalankan. Segala tunjuk ajar dan dorongan yang mereka berikan tidak terbalas dan hanya Allah s.w.t sahaja yang dapat membalasnya.

Saya juga ingin merakamkan ucapan terima kasih kepada para pensyarah UTM khususnya dari Fakulti Sains yang telah mendidik saya khususnya kepada para pensyarah dari Jabatan Kimia yang gigih mencurahkan ilmu pengetahuan sepanjang saya berada di UTM. Segala ilmu dan nasihat yang kalian curahkan akan sentiasa dikenang.

Tidak dilupakan juga kepada kakitangan makmal Jabatan Kimia umumnya, Puan Suhaila, Zatur, Rozi, Huda dan rakan-rakan seperjuangan. Kalian tetap di dalam ingatanaku hingga ke akhir hayat. Semoga keikhlasan kalian mendapat pahala dari Allah Ta'ala.

Akhir kata, saya memohon semoga Allah Taala mencurahkan keberkatan dan keredhaan atas sumbangan kalian semua di dalam penyediaan penulisan ini.

DEDIKASI

❀❀❀ KUTUJUKAN DEDIKASI ❀❀❀

Khas buat Bonda Zainab Bt. Hamat yang amat aku kagumi dan hormati. Tanpa iringan doa dan restu dari bonda tesis ini tak mungkin dapat kusiapkan dengan sempurna.

Teristimewa buat Abang Sham & Kak Wani sekeluarga, Kak Ira & Abang Din sekeluarga, Die dan Niah sekeluarga. Kalian adalah sumber inspirasi di dalam hidup ini.

Tersayang buat adik-adikku Na, Anis, Suha dan Dek Amin. Sekalung ucapan terima kasih yang tak terhingga kuucapkan di atas dorongan dan pengorbanan kalian.

Tidak lupa buat anak-anak saudara, Amalin Rushdan, Imtienan Imana, Ain Sephia, Aisyah Najihah, Aisyah Nadirah, Ahmad Baihaqi dan Adriana Batrishia

ABSTRAK

Katod MACS terdiri daripada elektrolitik mangan dioksida (EMD), grafit dan bahan-bahan tambahan lain manakala gel zink digunakan pada anod. Mangan dioksida adalah semikonduktor yang mempunyai julat kekonduksian 10^{-6} hingga $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Kekonduksian EMD dijangka dapat ditingkatkan dengan mendopkan logam nikel kepada EMD menggunakan teknik pendopan tanpa elektrod. Kajian dilakukan dengan menyediakan beberapa sampel EMD-Ni dengan penggunaan kuantiti (g) SnCl_2 , PdCl_2 dan NiSO_4 yang berbeza. Sampel EMD-Ni 9 memberikan keputusan terbaik dengan penggunaan $\text{SnCl}_2 : \text{PdCl}_2 : \text{NiSO}_4$ dengan nisbah 1 : 0.68 : 1. Analisis penyerakan sinar-X (EDAX) mendapati EMD-Ni 9 memberikan peratus nikel iaitu 29.53 % . Kajian morfologi menggunakan teknik mikroskopi imbasan elektron (SEM) menunjukkan bahawa teknik pendopan tanpa elektrod memberikan pendopan nikel yang homogen pada EMD-Ni 9. Pengukuran kekonduksian menggunakan kaedah Van der Pauw menunjukkan bahawa EMD-Ni 9 memberikan kekonduksian iaitu $6.748 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Manakala sifat kehabluran sampel ditentukan dengan teknik pembelauan sinar-X (XRD). Sampel EMD-Ni 9 menunjukkan sifat hablur yang terdiri dari monoklinik fosforus dan nikel. Sifat kehabluran inilah yang menyebabkan kekonduksiannya yang tinggi dan ia lebih baik berbanding EMD sebelum didopkan dengan nikel iaitu $4.703 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Sampel EMD-Ni 9 menunjukkan isoterma penjerapan Jenis IV dan mempunyai liang meso melalui pencirian sampel menggunakan teknik penjerapan gas nitrogen.

ABSTRACT

A RAM cathode is composed of electronic manganese dioxide (EMD), graphite and additives whilst anode material which is based on zinc gel. Manganese dioxide, is a semiconductor which has conductivity range of 10^{-6} to $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. This conductivity of EMD is expecting to increase by doping nickel using the electroless nickel doping technique. This study is based on preparation of EMD-Ni 9 with used materials SnCl_2 , PdCl_2 and NiSO_4 with different ratio. EMD-Ni 9 gave the highest result which used $\text{SnCl}_2 : \text{PdCl}_2 : \text{NiSO}_4$ with ratio 1 : 0.68 : 1. Energy dispersive analysis X-ray (EDAX) showed that EMD-Ni 9 gave the highest percentage i.e 29.53 %. Surface morphology study using scanning electron microscopy (SEM) showed that electroless nickel doping gave the homogenous doping of nickel onto EMD-Ni 9. Conductivity measure measurement using the Van der Pauw method showed that EMD-Ni 9 gave the conductivity i.e $6.748 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. The crystallinities of the EMD-Ni 9 sample consist of phosphorus monoclinic and nickel cube. The crystallinities of the EMD-Ni 9 cause gave the highest conductivity and it is better than EMD before electroless nickel doping i.e $4.703 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. From the gas hydrogen adsorption analysis, sample EMD-Ni 9 showed a meso porosity characteristics with the isothermal adsorption showing a Type IV.

KANDUNGAN

BAB	TAJUK	MUKASURAT
	PENGESAHAN STATUS TESIS	
	PENGESAHAN PENYELIA	
	JUDUL	
	PENGAKUAN	ii
	DEDIKASI	iii
	PENGHARGAAN	iv
	ABSTRAK	v
	ABSTRACT	vi
	KANDUNGAN	vii
	SENARAI JADUAL	xi
	SENARAI RAJAH	xii
	SINGKATAN / SIMBOL / ISTILAH	xiv
1	Pengenalan	
	1.1 Bateri	1
	1.2 Pengelasan Bateri	2
	1.2.1 Komponen Sel	3
	1.3 Bateri Alkali Cas Semula Mangan Dioksida Zink (MACS)	3
	1.3.1 Sejarah Perkembangan	3
	1.3.2 Prestasi Bateri MACS	4
	1.3.3 Struktur Binaan MACS	7

1.3.4	Tindak Balas Redoks Di Dalam Bateri MACS	8
1.4	Katod Mangan Dioksida	
1.4.1	Jenis-Jenis Mangan Dioksida (MnO_2)	10
1.4.2	Tindak Balas Redoks MnO_2	13
1.4.3	Penurunan γ - $\text{MnO}_{2.0}$ kepada $\text{MnO}_{1.5}$	13
1.4.4	Penurunan $\text{MnO}_{1.5}$ Kepada $\text{MnO}_{1.0}$	14
1.5	Latar Belakang Penyelidikan Dan Masalah	15
1.6	Pendopan Tanpa Elektrod	17
1.6.1	Aspek-aspek Asas Pendopan Tanpa Elektrod	18
	1.6.1.1 Sumber Nikel	19
	1.5.1.2 Agen-agen Penurunan	19
1.7	Objektif Penyelidikan	25

2

EKSPERIMEN

2.1	Pengenalan	28
2.2	Bahan Bahan Kimia	29
2.3	Penyediaan Sampel EMD-Ni (S)	30
2.4	Pengujian Sampel	
2.4.1	Kekonduksian Sampel	32
	2.4.1.1 Pengukuran Kekonduksian	33
2.4.2	Mikroskopi Imbasan Elektron (SEM) dan Analisis Penyerakan Sinar- X (EDAX)	34
2.4.3	Pembelauan Sinar-X (XRD)	35
2.4.4	Analisis Penjerapan Gas	46

3

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

3.0	Pendahuluan	37
3.1	Faktor-Faktor Yang Mempengaruhi Proses Pendopan Nikel Tanpa Elektrod	38
3.2	Kekonduksian Sampel	39
3.2.1	Kesan Stanum Klorida (SnCl_2)	40

3.2.2	Kesan Paladium Klorida (PdCl_2)	40
3.2.3	Kesan Nikel Sulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	40
3.3	Pencirian	
3.3.1	Mikroskopi Imbasan Elektron (SEM) dan Penyerakan Sinar-X (EDAX)	41
3.3.2	Pembelauan Sinar-X (XRD)	48
3.3.2.1	Sampel EMD, Ni, EMD-Ni 1(S) dan EMD-Ni (OPT.)	48
3.3.2.2	Kesan Kuantiti Stanum Klorida (SnCl_2)	50
3.3.2.3	Kesan Kuantiti Paladium Klorida (PdCl_2)	52
3.3.2.4	Kesan Kuantiti Nikel Sulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	54
3.3.3	Penjerapan Gas Nitrogen	56
4	KESIMPULAN DAN CADANGAN	
4.1	Kesimpulan	63
4.2	Cadangan	64
	RUJUKAN	66
	LAMPIRAN	
	Lampiran 1	70
	Lampiran 2	72
	Lampiran 3	74

SENARAI JADUAL

JADUAL	TAJUK	MUKASURAT
1.1	Kelebihan dan kelemahan bateri MACS	3
1.2	Kelebihan-kelebihan bateri MACS berbanding bateri cas semula yang lain	7
1.3	Perbezaan antara kaedah pendopan tanpa elektrod dengan pendopan menggunakan elektrod	18
2.1	Bahan-Bahan Kimia	29
2.2	Komposisi larutan pendopan nikel tanpa elektrod dan Parameter-parameter operasi	29
2.3	Kod sampel dan nisbah SnCl_2 : PdCl_2 : NiSO_4	31
3.1	Kekonduksian elektrik bagi sampel-sampel	39
3.2	Peratus nikel dan fosforus bagi sampel-sampel	45
3.3	Kedudukan 2θ , nilai d dan deduksi puncak bagi nikel	50
3.4	Kedudukan 2θ , nilai d dan deduksi puncak bagi sampel EMD-Ni 5	53
3.5	Kedudukan 2θ , nilai d dan deduksi puncak bagi sampel EMD-Ni 9	55
3.6	Luas permukaan, diameter liang dan isipadu liang bagi sampel-sampel	60

SENARAI RAJAH

RAJAH	TAJUK	MUKASURAT
1.1	Kapasiti awal bagi bateri MACS bersaiz AA sebagai fungsi kadar discas	5
1.2	100 % discas pada aliran arus tetap pada 125 mA	5
1.3	Prestasi bateri MACS bersaiz AA sebagai fungsi kitaran tahap discas tinggi pada kadar arus 125 mA	6
1.4	Keratan rentas bateri MACS bersaiz AA	8
1.5	Struktur bagi spesis Hollandit, Romanechite, Manganat dan Groutit	11
1.6	Struktur bagi spesis Pirolusit, Ramsdelit dan Nsutit	12
1.7	Skema ringkas arah tindak balas untuk penurunan dan pengoksidaan bagi MnO ₂ di dalam KOH (7M)	13
2.1	Palet yang disediakan untuk ujian kekonduksian	33
2.2.	Litar penyambungan bagi pengukuran kekonduksian sampel	33
2.3	Isyarat elektron yang dikeluarkan hasil hentaman ke atas spesimen	35
3.1	Graf kekonduksian terhadap sample EMD-Ni 5, EMD-Ni 9, EMD-Ni 12, EMD-Ni (OPT) dan EMD	40
3.2	Mikrograf SEM EMD, EMD-Ni 7 dan EMD-Ni 9	43
3.3	Mikrograf EDAX sampel EMD, EMD-Ni 7 dan EMD-Ni 9	44

3.4	Graf % Ni dan % P bagi sampel-sampel mengikut parameter-parameter yang diubah	47
3.5	Difraktogram XRD bagi sampel optimum, piawai dan tulen (Ni dan EMD)	50
3.6	Difraktogram XRD bagi sampel kesan parameter SnCl_2	52
3.7	Difraktogram XRD bagi sampel kesan parameter PdCl_2	54
3.8	Difraktogram XRD bagi sampel kesan parameter $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	56
3.9	Isoterma penjerapan-nyahjerap bagi sampel EMD, EMD-Ni 5, EMD-Ni 9, EMD-Ni 12 dan Emd-Ni (OPT). simbol (▲) mewakili penjerapan manakala (●) mewakili penyahjerapan gas	59
3.10	Taburan diameter liang sampel EMD, EMD-Ni 5, EMD-Ni 9, EMD-Ni 12 dan EMD-Ni (OPT.)	59

SINGKATAN/SIMBOL /ISTILAH

σ	-	kekonduksian
Ω	-	Ohm meter
f	-	Fungsi R_{ABCD} / R_{BCDA}
ρ	-	Resistiviti
δ	-	Kerintangan
A_{BET}	-	Luas kawasan permukaan BET
A_s	-	Rujukan kawasan permukaan
BET	-	Brunauer, Emmett dan Teller
C	-	BET malar
CMD	-	<i>“Chemical Manganese Dioxide”</i>
d	-	ketebalan sampel
α_s	-	Nisbah diantara isipadu penyerapan dan isipadu penyahjerapan pada $p/p_o = 0.4$
d	-	Diameter liang
KOH	-	Kalium hidroksida
Zn-C	-	Zink Karbon
Aj	-	Ampere- jam
Vp	-	Isipadu liang
NMD	-	Mangan dioksida semulajadi
XRD	-	Pembelauan sinar-X
SEM	-	Mikroskopi imbasan elektron
λ	-	Panjang gelombang
D.C	-	Arus terus

EDAX	-	Analisis penyerakan tenaga sinar-X
$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	-	per ohm per meter
eV	-	Elektron volt
A	-	Ampere
e ⁻	-	Elektron

BAB 1

PENGENALAN

1.1 Bateri

Evolusi bateri pertama bermula pada tahun 1800 oleh Profesor Alessandro Volta di Universiti Pavia, Itali. Beliau telah membuktikan bahawa tenaga elektrik terhasil daripada tindak balas kimia. Pembangunan yang besar telah dibuat oleh ahli kimia Perancis iaitu Georges Leclanché. Beliau telah memperkenalkan bateri pertama mangan dioksida-zink yang telah diperkenalkan pada pertengahan abad ke 20 an (Dell dan Rand, 2001). Kesan penciptaan bateri ini telah meningkatkan secara drastik kuantiti penggunaan bateri di dalam pelbagai penggunaan seperti produk mudah alih, ketenteraan dan lain-lain (Williamson, 1997).

Anggaran terhadap penggunaan bateri jenis primer dan sekunder telah mencecah sehingga RM 80 billion setahun. Kajian yang telah dilakukan di Amerika Syarikat mendapati bahawa purata sebanyak 30 biji bateri digunakan oleh seisi rumah setahun (Kordesh dan Ivad, 1998). Penggunaan bateri yang meluas, menimbulkan suatu fenomena pembuangan bateri ke tapak pelupusan yang bukan hanya mencemarkan alam sekitar malah turut membazir kos dan tenaga (Kordesch dan Weissenbacher, 1994). Keprihatinan terhadap persekitaran global telah menggalakkan industri bateri yang bertanggungjawab terhadap tuntutan ini dengan mengadakan pelbagai formula bateri baru yang menakjubkan (Williamson, 1997).

1.2 Pengelasan Bateri

Bateri adalah suatu alat yang menukarkan terus tenaga kimia yang terkandung di dalam bahan aktif kepada tenaga elektrik melalui tindak balas pengoksidaan-penurunan (redoks). Perkataan bateri selalu digunakan tetapi unit asas bagi elektrokimia adalah merujuk kepada 'sel'. Bateri terdiri daripada satu atau lebih unit sel elektrokimia yang disusun secara selari atau bersiri atau kedua-duanya. Terdapat tiga komponen sel yang terpenting iaitu; anod atau elektrod negatif, katod atau elektrod positif dan elektrolit (David dan Thomas, 2001).

Bateri terbahagi kepada dua jenis iaitu bateri primer dan bateri sekunder. Bateri primer adalah bateri yang hanya dapat membekalkan tenaga elektrik dalam jangkamasa tertentu sahaja. Contohnya bateri EVEREADY yang tidak boleh di cas semula. Bateri sekunder adalah bateri cas semula yang dapat menghasilkan tenaga elektrik secara berterusan dalam suatu jangkamasa yang panjang. Contohnya bateri GRANDCELL, Ni-Cd dan Ni-MH (Ivad dan Kordes, 1998).

Sistem bateri mangan dioksida alkali cas semula (MACS) merupakan salah satu bateri sekunder yang telah mencapai tahap kemajuan yang besar dan mendapat sambutan daripada orang ramai berbanding bateri-bateri Ni-MH dan Ni-Cd di dalam pengaplikasian penggunaan (Williamson, 1997). Jadual 1.1 dibawah menunjukkan kelebihan dan kelemahan bagi bateri MACS.

Jadual 1.1: Kelebihan dan kelemahan bateri MACS [Dell and Rand, 2001 ; Ivad and Kordesch, 2000a ; Kordesch and Weissenbacher, 1994]

Kelebihan	Kelemahan
<ul style="list-style-type: none"> • Siap guna sebaik saja dibeli, tidak perlu dicas terlebih dahulu sebelum guna . • Kos permulaan yang rendah dengan mempunyai penahanan cas yang baik melebihi 5 tahun dan boleh dicas berulang kali. • Mempunyai penahanan kapasiti yang tinggi untuk jangka panjang berbanding dengan bateri cas semula yang lain • Tiada kesan memori apabila bateri dicas sempurna • Prestasi yang baik pada suhu yang tinggi tanpa mengalami nyahcas spontan yang teruk • Mesra alam, tidak mengandungi bahan yang boleh mencemarkan alam sekitar 	<ul style="list-style-type: none"> • Hayat kitaran terhad • Tenaga berkurang dengan pertambahan kitaran dan tahap dicas • Kapasiti hanya 70% - 80% daripada alkali primer $\text{MnO}_2\text{-Zn}$

1.3 Bateri Alkali Cas Semula Mangan Dioksida-Zink (MACS)

1.3.1 Sejarah Perkembangan

Bateri alkali cas semula mangan dioksida-Zink (MACS) merupakan generasi kedua bateri alkali primer $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ sedia ada. Bateri MACS pertama dimajukan oleh Prof. Kordesch dan rakan –rakan pada tahun 1977 (Kordesch *et al.*, 1981). Beliau telah memindahkan pengetahuan beliau dalam bidang elektrokimia, kimia tak organik, sains bahan, mangkin dan sel bahan api ke dalam industri bateri untuk mengubahsuai bateri Zn-C kepada bateri primer $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ dan seterusnya kepada bateri alkali sekunder $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ cas semula iaitu bateri MACS.

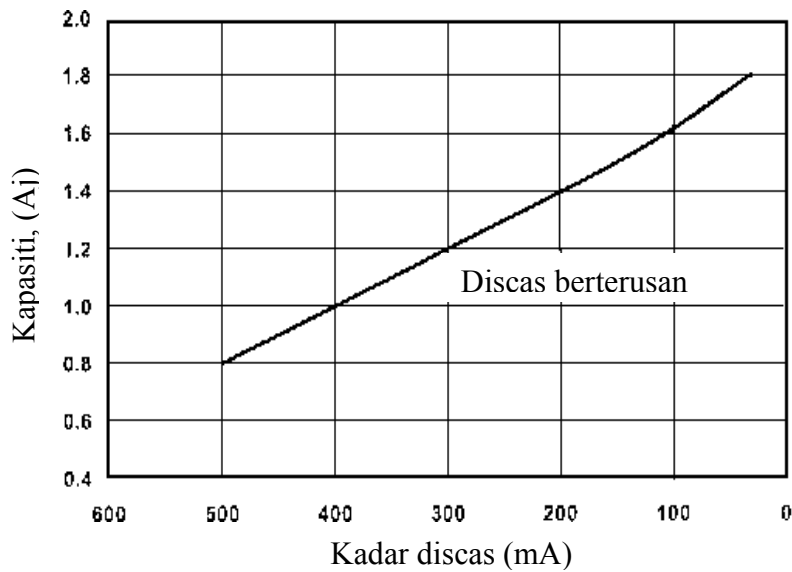
Aktiviti-aktiviti penyelidikan dan pembangunan yang lebih intensif oleh Battery Technologies Inc. (BTI), Kanada dan Universiti Teknikal di Graz, Austria pada lewat 1990-an membawa kepada pengkomersilan bateri MACS dengan jayanya. Melalui perlesenan teknologi ini MACS telah diperkenalkan dipasaran sebagai *RENEVAL*TM di Amerika Syarikat pada tahun 1993, *PURE ENERGY*TM di Kanada pada tahun 1994, *ALCAVA*TM di Korea pada tahun 1996 dan *GRANDCELL*TM di Malaysia pada tahun 1997. Ekoran daripada permintaan bateri MACS yang tinggi maka penyelidikan terhadap bateri MACS semakin meningkat untuk penghasilan bateri MACS yang terbaik (Ivad dan Kordesch, 2000b).

1.3.2 Prestasi Bateri Alkali Cas Semula Mangan Dioksida-Zink (MACS)

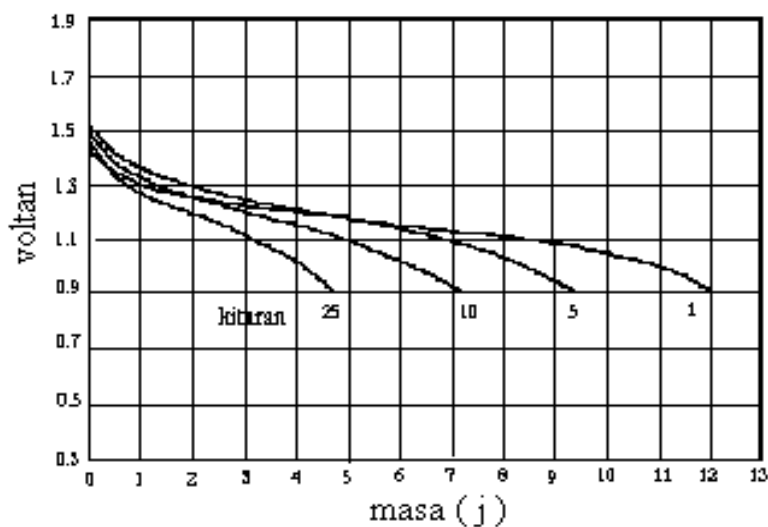
Bagi menjadikan bateri MACS berfungsi dengan baik, pengubahsuaian $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ sedia ada telah dibuat. Pengubahsuaian bateri alkali primer $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ daripada bateri primer Zn-C melibatkan pengubahsuaian dari segi struktur binaan sel, katod, anod dan elektrolit. Ammonium klorida atau zink klorida telah digantikan dengan kalium hidroksida (KOH) untuk meningkatkan kekonduksian ionik sel. Bekas zink telah digantikan dengan bekas keluli untuk menghasilkan ketumpatan katod luaran yang tinggi dengan mempunyai ketumpatan tenaga yang tinggi. Disamping itu, ia juga menyediakan satu pengetat yang amat baik. Anod zink pula digantikan dengan serbuk zink yang mempunyai luas permukaan yang besar dan pertukaran arus yang lebih tinggi. Kesemua pengubahsuaian ini telah menghasilkan bateri alkali primer $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ yang lebih berkuasa dan mempunyai hayat simpanan yang panjang berbanding bateri Zn-C (Kordesch dan Shen, 1998).

Kapasiti permulaan bateri MACS biasanya 70 % hingga 80 % berbanding bateri alkali primer $\text{MnO}_2\text{-Zn}$. Walaupun demikian, kapasiti permulaan bateri alkali cas semula $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ meningkat dengan penurunan kadar arus seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.1. Ini berlaku kerana dalam bateri MACS, tahap discas banyak mempengaruhi keterbalikan katod EMD. (Ivad dan Kordesch, 1998).

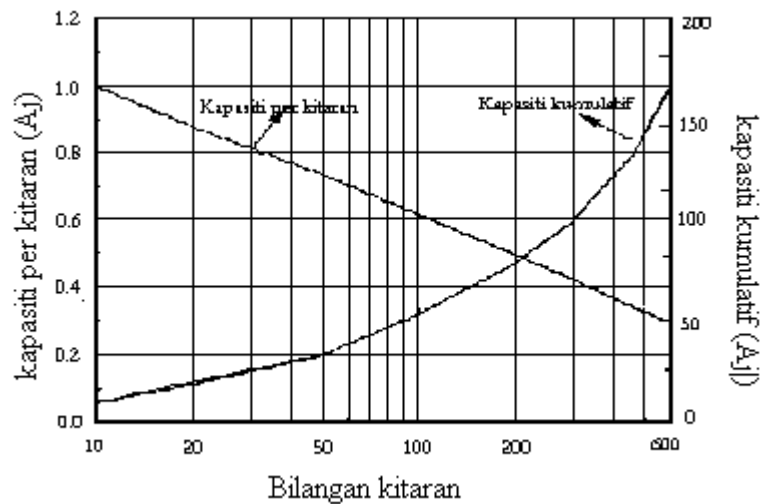
Bateri MACS mempunyai keluk discas yang landai pada semua kadar arus seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.2 (Ivad dan Kordesh, 1998). Ini memberikan peringatan bahawa bateri perlu cas semula; contohnya dengan mengeluarkan bunyi yang tidak seperti kebiasaan, kelajuan motor yang perlahan, cahaya yang malap dan sebagainya. Masa discas dan kapasiti bateri MACS merosot dengan peningkatan bilangan kitaran cas/discas.



Rajah 1.1: Kapasiti awal bagi bateri MACS bersaiz AA sebagai fungsi kadar discas



Rajah 1.2: 100 % discas tinggi pada aliran arus tetap 125 mA
(bateri bersaiz AA)



Rajah 1.3: Prestasi bateri MACS bersaiz AA sebagai fungsi kitaran tahap discas tinggi pada kadar arus 125 mA (Contoh: 0.83 Aj per 30 kitaran) cas semula selepas setiap kali discas

Meskipun pelbagai usaha dibuat di dalam melambatkan proses discas MnO_2 kepada elektron kedua yang berlaku pada tahap discas yang tinggi, teknologi MACS yang sedia ada terus dikemaskini dan dipertingkatkan lagi proses discas pada kapasiti elektron pertama atau tahap discas yang rendah yang merupakan fasa homogen. Ini kerana terdapatnya isipadu karbon yang besar diperlukan bagi mencapai keberkesanan penggunaan pengubahsuaian secara kimia bahan karbon berpermukaan tinggi di dalam katod. Oleh itu penghad anod zink masih diperlukan untuk mengekalkan keupayaan cas semula (Ivad dan Kordesh, 1998).

Jadual 1.1 menunjukkan kelebihan-kelebihan bateri cas semula yang lain seperti Ni-Cd, Ni-MeH dan Li-Ion. Bateri-bateri Ni-Cd dan Ni-MH mempunyai kapasiti kitaran yang rendah berbanding MACS walaupun mempunyai kitaran hayat yang panjang. Pada suhu yang lebih tinggi, bateri MACS menunjukkan prestasi yang baik. Jadual 1.1 menunjukkan bahawa bateri MACS pada suhu 45°C dianggarkan kehilangan kapasiti hanya 5% per bulan, Ni-Cd kehilangan 60 % per bulan, Ni-MH kehilangan 80% per bulan dan Li ion kehilangan 30-50% per bulan. Kelebihan-kelebihan lain bagi MACS berbanding bateri cas semula yang lain juga dinyatakan dalam Jadual 1.1. Oleh itu bateri MACS adalah pilihan yang ideal untuk tempoh

penggunaan tanpa perlu cas semula sebelum digunakan walaupun pada keadaan panas [Binder *et.al* (1996); Kordesch dan Shen (1998)].

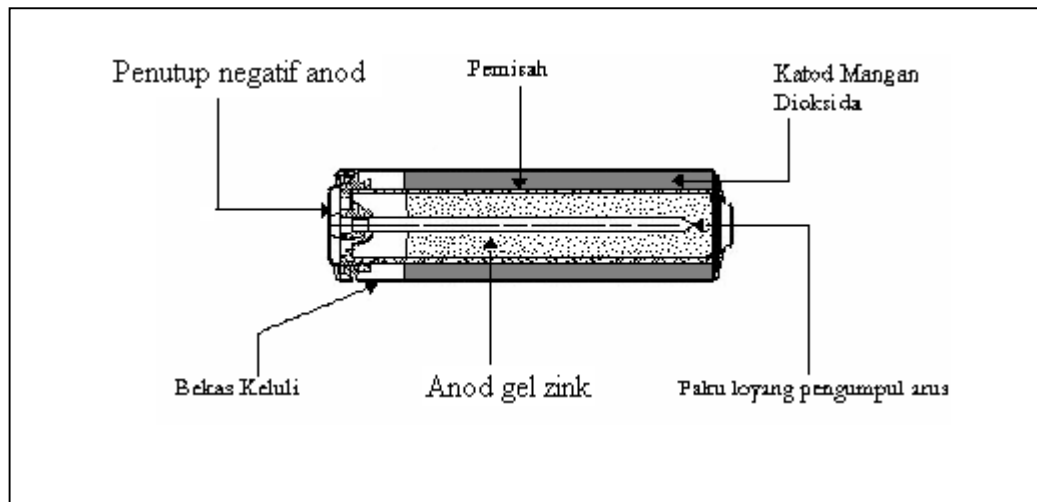
Jadual 1.2: Kelebihan-kelebihan bateri MACS berbanding dengan
bateri cas semula yang lain

Bateri bersaiz AA (Pencirian)	MACS	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion
Kapasiti awal	Cas penuh	kosong	kosong	kosong
Kapasiti kitaran pertama (mAj)	1500	800	1100	317
Nyahcas spontan pada 20°C	0.02 % sehari	0.7 % sehari	0.8% sehari	0.3% sehari
Nyahcas spontan pada 30°C	0.05% sehari	1.00 % sehari	1.80 % sehari	1.00 % sehari
Nyahcas spontan pada 45°C	0.15 % sehari	3.00 % sehari	6.00 % sehari	4.00 % sehari
Kitaran pada tahap discas tinggi	> 25	>200	> 300	>1200
Kitaran pada tahap discas rendah	> 200	>200	>300	>1200
Tahap ketoksidan	tidak	toksik	tidak	tidak

1.3.3 Struktur Binaan MACS

Rajah 1.4 menunjukkan struktur binaan bateri MACS. Prinsipnya tidak berbeza daripada pembinaan bateri alkali $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ primer. Katod bateri MACS terdiri daripada serbuk EMD dengan grafit dalam nisbah tertentu untuk meningkatkan kekonduksian elektrik EMD. Anod pula terdiri daripada serbuk zink yang mempunyai ketulenan yang tinggi dan luas permukaan besar. Pemisah istimewa dengan lapisan liang makro diperlukan untuk menghalang pintasan dalaman dari

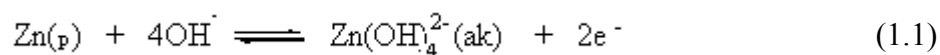
sebatian dendrit zink (menegak seperti jarum) semasa pengecasan. Paku pengumpul arus berfungsi sebagai pengumpul arus negatif (Barak and Swift Hook,1980).



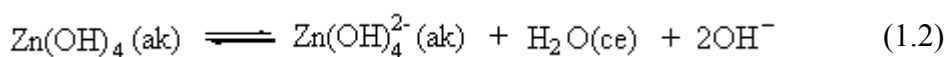
Rajah 1.4: Keratan rentas bateri MACS jenis saiz AA

1.3.4 Tindak Balas Redoks Di Dalam Bateri MACS

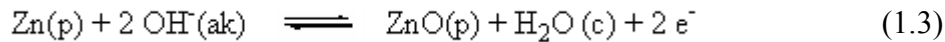
Bateri dapat menghasilkan arus elektrik apabila berlaku tindak balas discas pada anod zink. Pengoksidaan di anod berlaku dengan kehilangan elektron membentuk ion zink (Zn^{2+}). Ion zink (Zn^{2+}) akan bergabung dengan ion hidroksil (OH^-) daripada elektrolit kalsium hidroksida (KOH) membentuk kompleks zinkat $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (Barak and Swift Hook,1980). Persamaan tindak balas:



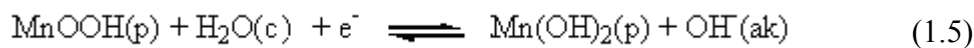
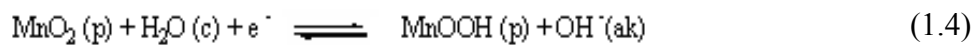
Kepekatan ion zinkat yang tinggi akan wujud di dalam larutan alkali pekat. Apabila zinkat tepu di dalam elektrolit, ia akan membentuk lapisan zink oksida (ZnO) yang tidak larut pada anod zink dan ia tidak bergantung kepada suhu (Barak and Swift Hook,1980). Tindak balas ini diwakili oleh persamaaan berikut:



Tindak balas keseluruhan di anod:

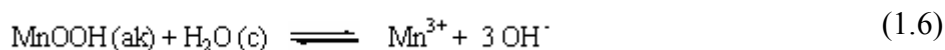


Pada katod , mangan dioksida elektrolitik (EMD) diturunkan setelah menerima elektron dengan kehadiran ion hidrogen di dalam larutan akuas. Mangan oksihidroksida (MnOOH) yang terhasil seterusnya akan bertindak balas untuk membentuk mangan hidroksida (Mn(OH)₂) (Williamson, 1997). Persamaan tindak balas adalah:

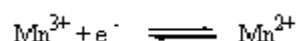


Tindak balas di atas hanya akan berbalik jika bateri di cas pada kapasiti yang kurang daripada 40% iaitu tidak melebihi satu elektron. Bagi mengawal tahap discas ini, kuantiti zink di anod terpaksa dihadkan supaya hanya menurunkan sepertiga daripada bahan katod (Williamson, 1997). Jika tindak balas penurunan melebihi satu elektron, spesis tidak elektroaktif akan terbentuk. Dengan demikian katod EMD menjadi pasif. Seterusnya kapasiti menurun dan bateri tidak boleh dicas semula. Tindak balas ini adalah heterogen dimana berlaku mekanisma keterlarutan-pemendakan. Di mana ion mangan (Mn³⁺) larut dalam kalium hidroksida (KOH).

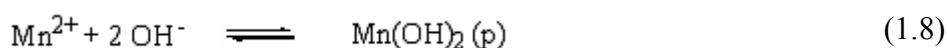
Tindak balas mekanisma keterlarutan:



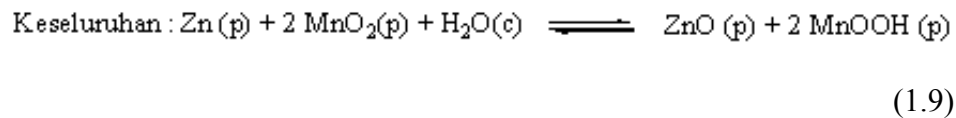
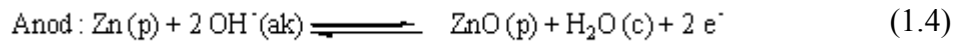
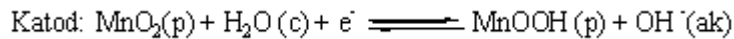
Pembauran ion Mn³⁺ terhadap konduktor elektronik menyebabkan perubahan cas mangan berlaku:



Dan pemendakan mangan hidroksida terbentuk:



Pada asasnya, kenaikan ketumpatan arus terhad dengan penurunan saiz partikel mangan oksihidroksida. Ringkasan tindak balas cas-discas bagi bateri MACS di dalam larutan KOH adalah seperti di bawah:



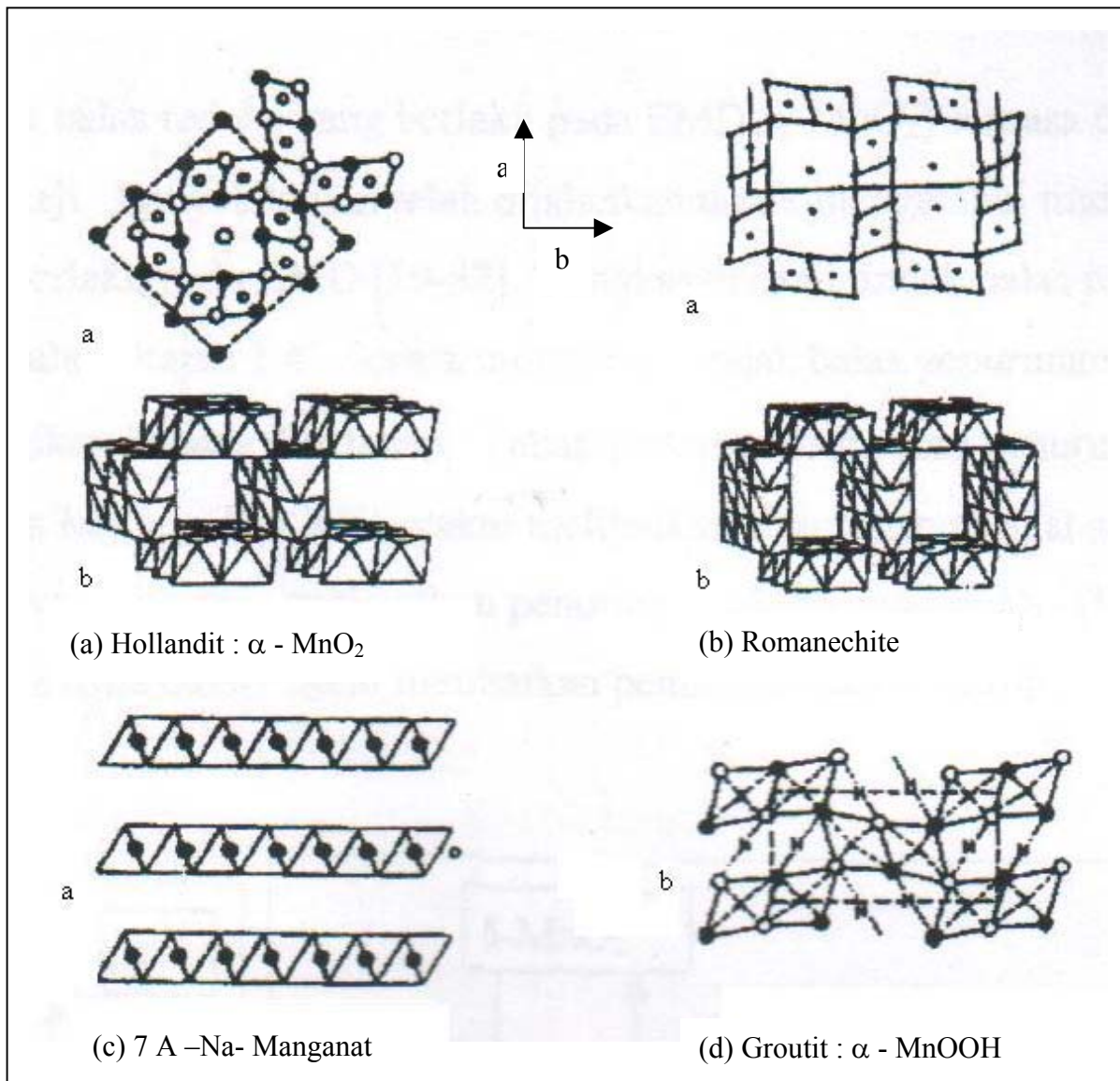
Elektron pertama discas MnO_2 bergerak di dalam tindak balas homogen secara pergerakan proton dan elektron di dalam kekisi menghasilkan pengurangan secara perlahan-lahan nilai x di dalam MnO_x , iaitu dari $x = 2.0$ kepada $x = 1.5$. Perubahan ini adalah pertukaran struktur pepejal (MnO_2) kepada yang lain (MnOOH). Serbuk zink di dalam gel anod didiscas melalui proses ketidaklarutan melalui ion zinkat, apabila pepejal ZnO mula termendak. Semasa proses pengecasan semula, tindak balas ini akan berbalik (Ivad dan Kordesch, 1998).

1.4 Katod Mangan Dioksida (MnO_2)

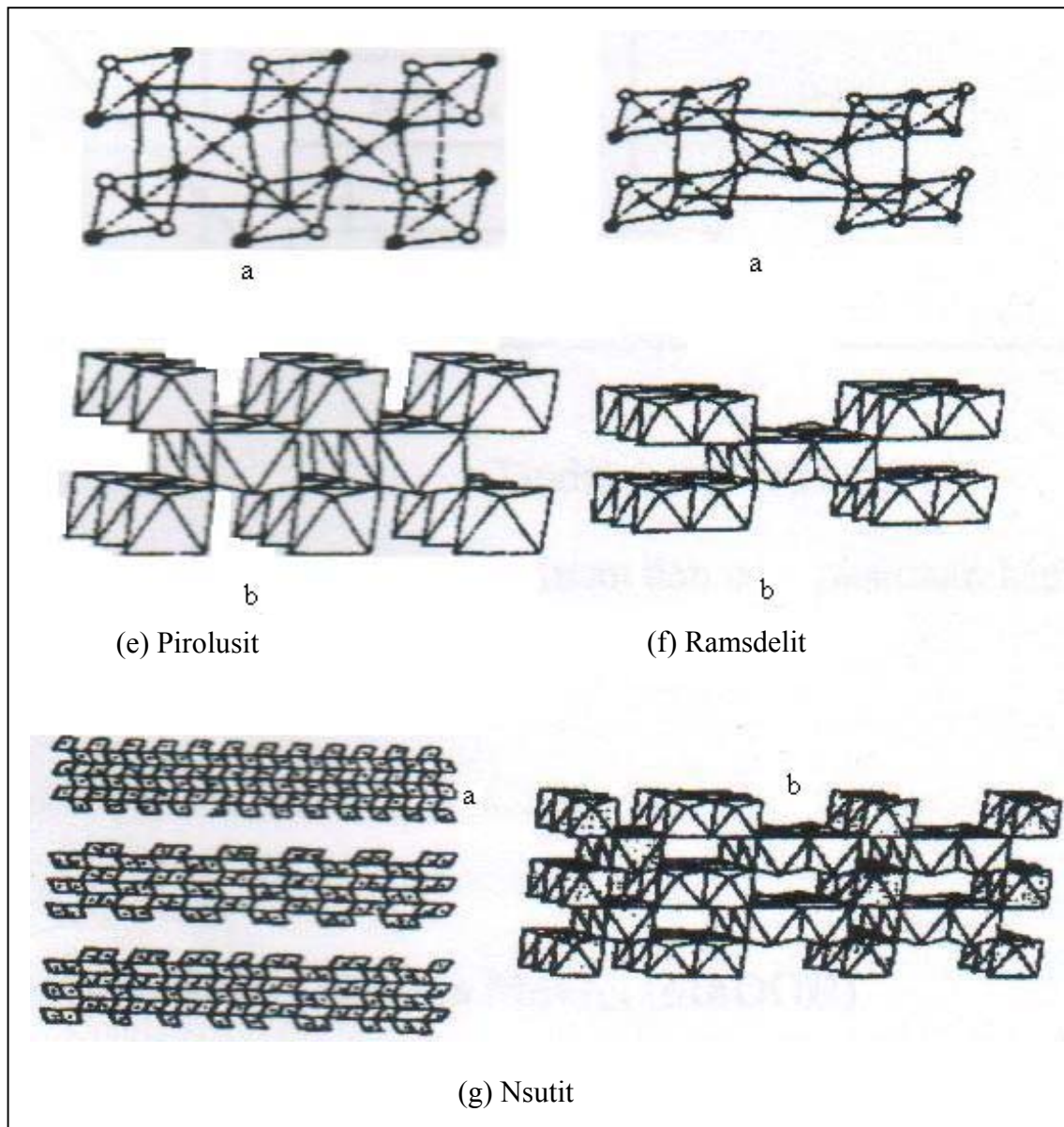
1.4.1 Jenis-Jenis MnO_2

Mangan dioksida wujud di dalam tiga bentuk yang komersial iaitu NMD (natural manganese dioxide), CMD (Chemical manganese dioxide) dan EMD (electrolytic manganese dioxide). EMD telah digunakan secara meluas di dalam industri bateri mangan dioksida. Ini disebabkan oleh EMD mempunyai voltan litar terbuka yang tinggi, pengutuban yang rendah dan keupayaan cas semula yang baik berbanding dengan CMD dan NMD.

Struktur MnO_2 wujud dalam fasa hablur yang pelbagai seperti $\epsilon\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$ (Nsutit), $\beta\text{-MnO}_2$ (pirolusit), $\delta\text{-MnO}_2$ (Pilomanganat) dan MnO_2 (ramsdellit) (Shen Yuwei, 1997). EMD yang digunakan dalam katod bateri MACS merujuk kepada $\gamma\text{-MnO}_2$. Struktur-struktur MnO_2 yang utama ditunjukkan pada rajah 1.5 dan rajah 1.6.



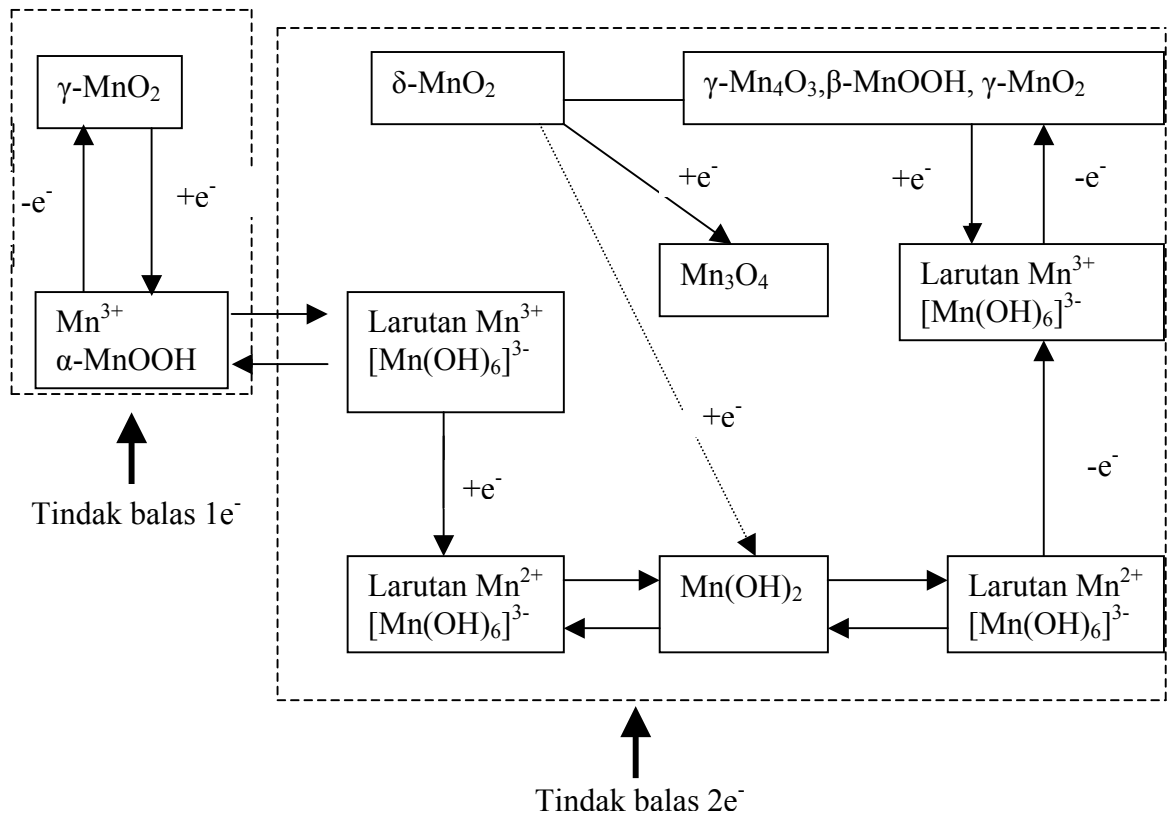
Rajah 1.5: Struktur bagi spesis Hollandit, Romanechite, Manganat dan Groutit



Rajah 1.6: Struktur bagi spesis Pirolusit, Ramsdelit dan Nsutit

1.4.2 Tindak Balas Redoks MnO_2

Tindak balas redoks yang berlaku pada EMD ($\delta\text{-MnO}_2$) semasa cas dan discas telah dikaji sejak dahulu lagi. Banyak kajian telah dijalankan untuk mengetahui tindak balas redoks yang berlaku pada EMD (Shen Yuwei, 1997). Ringkasan hasil tindak balas redoks EMD ditunjukkan dalam Rajah 1.6.



Rajah 1.7: Skema ringkas tindak balas penurunan dan pengoksidaan bagi MnO_2 di dalam KOH (7M)

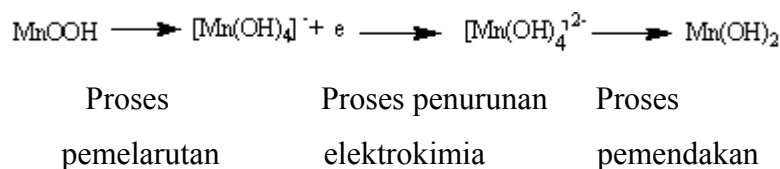
1.4.3 Penurunan $\gamma\text{-MnO}_{2.0}$ Kepada $\text{MnO}_{1.5}$ (MnOOH)

Mekanisme penurunan pada tahap ini dipanggil mekanisme elektron-proton. Semasa tindak balas penurunan, elektron daripada konduktor masuk ke dalam struktur $\gamma\text{-MnO}_2$ menyebabkan penurunan ion Mn^{4+} kepada ion Mn^{3+} . Pada masa yang sama, molekul air terurai pada perantaraan $\gamma\text{-MnO}_2$ / elektrolit dan menyebabkan kemasukan ion H^+ ke dalam struktur $\gamma\text{-MnO}_2$. Hasil tindak balas pada

ketika ini adalah MnOOH dan tindak balas yang berlaku adalah homogen. Pada tahap ini γ -MnO₂ masih belum dimusnahkan. Oleh itu, tindak balas yang berlaku masih berbalik. Tindak balas yang berlaku diwakili oleh persamaan 1.4

1.4.4 Penurunan MnO_{1.5} Kepada MnO_{1.0}

Penurunan seterusnya melibatkan mekanisme pemelarutan dan pemendakan.. Pertama, ion Mn³⁺ yang terhasil dari MnOOH membaur ke dalam elektrolit KOH untuk membentuk kompleks [Mn(OH)₄]⁻. Seterusnya kompleks [Mn(OH)₄]⁻ yang terbentuk akan terturun kepada [Mn(OH)₄]²⁻ dan akhirnya termendak sebagai Mn(OH)₂. Proses berturutan ini boleh digambarkan seperti berikut;



Tindak balas pada tahap ini adalah tindak balas heterogen tidak berbalik. Hasil akhir iaitu Mn(OH)₂ larut dan akan menyebar ke dalam elektrolit dan ini merupakan salah satu faktor kakisan pada anod zink. Ini kerana spesis Mn²⁺ akan bergabung dengan ion zinkat lalu membentuk heterolitik (Mn₂O₃.ZnO) yang tidak elektroaktif. Ini berlaku pada tahap e⁻ ke dua. Oleh sebab itu, sebarang discas pada tahap discas yang tinggi penurunan 1 elektron tidak akan diterbalikkan dan memusnahkan struktur kristal γ -MnO₂. Keadaan ini tidak baik untuk pelbagai jenis bateri cas semula kerana ia akan dibuang dan tidak boleh digunakan semula (Shen Yuwei, 1997).

1.5 Latar Belakang Kajian

Komposisi katod bagi bateri MACS terdiri daripada EMD (80.5%), Grafit ks 44 (9.0%), Ag_2O (0.05%), BaSO_4 (5.0%) dan KOH (5.0%). EMD merupakan konduktor yang lemah. Ia bergantung kepada grafit untuk memindahkan elektron apabila sistem keliangan yang membekalkan kekonduksian ionik telah diisi oleh elektrolit KOH. Bagi bateri MACS yang sedia ada, grafit ks 44 telah ditambahkan bagi meningkatkan kekonduksian elektrik EMD. Namun begitu, penambahan grafit masih tidak dapat mengatasi masalah ini dengan sempurna. Selepas beberapa kitaran, KOH memasuki struktur kekeisi grafit dan menyebabkan struktur asal grafit berubah (Donne *et al.*, 1997). Pengembangan katod semasa discas menyebabkan kehilangan konduksi antara spesies aktif EMD dan grafit. Fenomena ini seterusnya meningkatkan rintangan grafit dan menurunkan kekonduksian grafit.

Semasa cas dan discas, hidrogen akan dihasilkan di katod manakala oksigen akan dihasilkan di anod (Syen, 1997). Penghasilan gas hidrogen dan oksigen yang banyak akan meningkatkan tekanan dalaman sel. Tekanan dalam sel yang terlampau tinggi akan membawa kepada kebocoran elektrolit, kegagalan pengadang dan keruntuhan anod zink. Fenomena ini menyebabkan sel tidak boleh dicas semula. Masalah ini telah diatasi oleh Prof Kordesch dengan menambahkan Ag_2O ke dalam katod. Ag_2O memainkan peranan dalam penggabungan semula gas hidrogen dan oksigen membentuk air.

Penyelidikan untuk mempertingkatkan prestasi MACS telah banyak dilakukan sama ada pengubahsuaian katod, anod dan pelbagai lagi bahan yang sedia ada. Pada bahagian anod, kesan bahan tambahan ke atas elektrod zink telah dikaji secara mendalam oleh R. Shivkumar dan rakan-rakan (Shivkumar *et al.*, 1998). Penemuan ini mendapati bahan tambahan seperti zink oksida (ZnO) dapat mengurangkan kakisan dan menghalang pempasifan elektrod di dalam elektrolit. Kalsium hidroksida didapati boleh mempertingkatkan kitar hayat elektrod melalui pembentukan ketidaklarutan kalsium zinkat yang menghalang pemindahan spesies zinkat (Charkey, 1999).

Pada bahagian katod, pengubahsuaian turut dilakukan bagi mempertingkatkan keupayaan pengecasan semula mangan dioksida. Kaedah pendopan ke atas mangan dioksida secara pemendapan bersama memberikan suatu pengubahsuaian kimia dan fizikal elektrod. B. Sadjl dan rakan (Sadjl *et al.* ,1995) menggunakan pendopan mangan dioksida dengan bismut (Bi) dan plumbum (Pb) untuk mengkaji kesan pendopan ke atas pengecasan semula elektrod. Pendopan didapati menstabilkan kekisi mangan dioksida terhadap pertukaran dimensi yang berlaku semasa pengecasan terhadap bahan. H.W. Wroblowa dan Gupta (Wroblowa *et al.* ,1987) pula mengubahsuaikan mangan dioksida, dimana kaedah percampuran fizikal dengan bismut (Bi) dan plumbum (Pb) sebagai katod. Elektrod ini menunjukkan peningkatan cas semula kepada 220 kitaran tetapi dengan penurunan berterusan dalam muatan sebagai peningkatan bilangan kitaran. Pendopan titanium (Ti) ke atas mangan dioksida elektrolitik (EMD) pula telah dikaji oleh V. K. Nartey dan rakan-rakan (Nartey *et al.* , 2000) telah menemui bahawa pendopan meningkatkan kitar hayat sel alkali mangan dioksida.

Penyelidikan yang lepas menggunakan kaedah pendopan tanpa elektrod untuk memajukan bidang elektrokimia seperti bateri. Banyak kejayaan diperolehi dengan pengubahsuaian anod atau katod bateri sekunder dengan formula baru selepas pendopan tanpa elektrod. Walau bagaimanapun kaedah ini belum meluas penggunaannya terutama di dalam pengubahsuaian katod MACS. Kaedah ini biasanya digunakan untuk mengatasi masalah pengaratan aloi.

Kajian ini cuba untuk mengaplikasikan kaedah pendopan nikel tanpa elektrod kepada EMD. Nikel dipilih kerana ia merupakan logam yang boleh bertindak sebagai penjerap oksigen yang baik. Selain itu juga nikel mempunyai kekonduksian yang tinggi. Biasanya penggabungan EMD dengan logam dilakukan kerana logam yang terdop akan bertindak di dalam penggabungan semula gas hidrogen atau penjerapan gas oksigen dan seterusnya melambatkan pembentukan spesis yang tidak elektroaktif. Spesis MnO_2 yang tidak elektroaktif ini akan dioksidakan kepada spesis yang elektroaktif yang bermangkin logam nikel yang didopkan pada EMD.

1.6 Pendopan Tanpa Elektrod

Pendopan tanpa elektrod adalah suatu proses penurunan kimia yang bergantung kepada penurunan bermangkin ion logam di dalam larutan akues. Keperluan utama proses pendopan tanpa elektrod adalah penyediaan permukaan yang sesuai. Ia memainkan peranan penting bagi memastikan kualiti pembentukan pendopan.

Pendopan tanpa elektrod berlaku dengan mudah iaitu hanya dengan merendam sesuatu bahan ke dalam larutan. Tiada penggunaan tenaga elektrik, bateri atau anod yang terlibat. Kandungan larutan adalah garam logam yang mudah larut seperti nikel sulfat dan agen penurunan seperti natrium hipofosfat. Penurunan garam-garam logam menyediakan bahagian permukaan yang bebas untuk pengoksidaan. Proses pendopan ini menawarkan banyak faedah apabila pendopan dilakukan kepada objek yang pelbagai bentuk. Kebaikan-kebaikan pendopan tanpa elektrod adalah:(Parker Konrad, 1992)

- Keseragaman pendopan yang baik
- Kebolehan untuk mendop bahan bukan konduktor
- Keliangan yang rendah

Jadual 1.3: Perbezaan antara kaedah pendopan tanpa elektrod dan pendopan menggunakan elektrod

<i>Tanpa Elektrod</i>	<i>Elektrod</i>
Pemendapan yang seragam, tiada kesan dari rintangan tetapi hanya kesan pembauran sahaja.	Kadar pemendapan yang tinggi, ketebalan tidak seragam akibat dipengaruhi oleh rintangan
Pemendapan boleh diaplikasikan kepada semua bahan termasuk permukaan tidak konduktif seperti plastik	Hanya pada permukaan yang konduktif sahaja.
Terhad kepada logam-logam tertentu sahaja (Fe, Co, Ni, Rd, Pt dan Pd)	Semua logam boleh diaplikasikan
Kos yang tinggi dan kawalan yang rapi diperlukan	Kos yang rendah dan senang dikawal

1.6.1 Aspek-Aspek Asas Pendopan Nikel Tanpa Elektrod (END)

END merupakan suatu proses yang tidak perlu diragui dan proses pendopan mangkinan ini telah digunakan sehingga sekarang. Penggunaan END yang meluas sama ada secara komersil atau industri adalah kerana END mempunyai ciri yang unik. Ciri-ciri kimia dan fizikal END bergantung kepada komposisinya iaitu kandungan dan operasi larutan END. Pada asasnya kandungan larutan END terdiri daripada:

- ◆ Sumber ion nikel
- ◆ Agen penurunan
- ◆ penstabil/perencat
- ◆ tenaga

Penjelasan terperinci hanya akan tertumpu kepada sumber ion nikel dan agen penurunan sahaja.

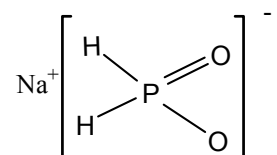
1.6.1.1 Sumber Nikel

Sumber kation nikel yang biasa digunakan adalah nikel sulfat. Garam nikel lain seperti nikel klorida dan nikel asetat turut digunakan tetapi penggunaannya adalah terhad.

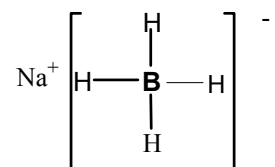
1.6.1.2 Agen-agen Penurunan

Empat agen penurunan yang biasa digunakan di dalam penurunan kimia nikel dari campuran larutan adalah:

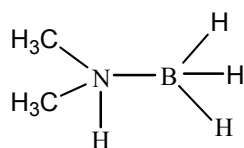
1. Natrium hipofosfit, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



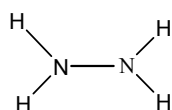
2. Natrium borohidrida, NaBH_4



3. Dimetilamina borana (DMAB), $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$



4. Hidrazina monohidrat, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



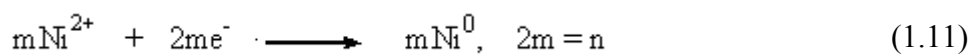
Keempat-empat agen penurunan ini dari segi strukturnya adalah sama dimana agen ini mengandungi dua atau lebih hidrogen reaktif. Penurunan nikel berdasarkan

kepada pengdehidrogenan mangkin agen penurunan. END boleh dilihat pada asasnya sebagai jumlah dua persamaan dari tindak balas yang berlaku di dalam sel elektrokimia- tindak balas pengoksidaan agen penurunan dimana elektron dibebaskan dan nikel mengalami tindak balas penurunan dimana elektron diterima:

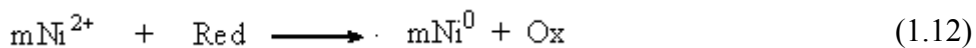
Pengoksidaan agen penurunan



Penurunan ion nikel



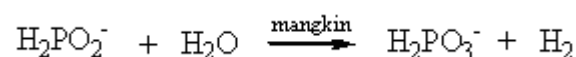
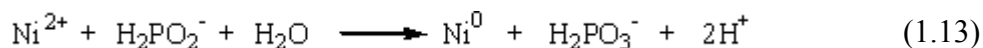
Keseluruhan tindak balas



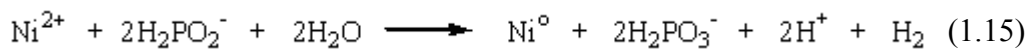
Tindak balas stoikiometri ini memberi gambaran umum keseluruhan penurunan kimia nikel dengan agen penurunan. Walau bagaimanapun, tindak balas ini bukan untuk semua fenomena yang hadir semasa pendopan.

Pemerhatian eksperimen pencirian tindak balas menunjukkan bahawa tindak balas khusus yang telah dipertimbangkan adalah lebih kompleks berbanding gambaran persamaan stoikiometri di atas. Tindak balas yang lebih terperinci akan dijelaskan dengan penggunaan agen penurunan hipofosfit.

Pemendapan nikel oleh hipofosfit adalah seperti tindak balas berikut:



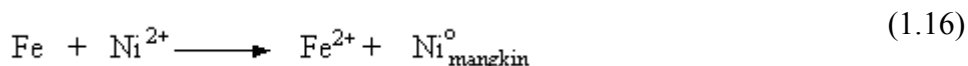
Tindak balas keseluruhan



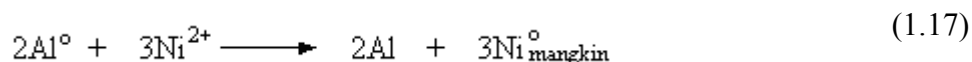
Penurunan ion nikel dengan hipofosfit menghasilkan aloi nikel dan aloi fosforus. Di dalam larutan beralkali, kadar tindak balas hanya bergantung kepada kepekatan hipofosfit.

4 prinsip mekanisme tindak balas akan diterangkan untuk pemendapan nikel tanpa elektrod. Tindak balas (1.10), (1.11) dan (1.12) hanya untuk menerangkan penurunan nikel oleh hipofosfit di dalam medium beralkali dan tidak dapat menjumlahkan aloi fosforus yang hadir. Bagi menjumlahkan pemendapan aloi fosforus, mekanisme tindak balas kedua iaitu hipofosfit kepada unsur fosforus akan diterangkan nanti.

Setiap mekanisma tindak balas heterogen memerlukan permukaan bermangkin kemudian turutan tindak balas seterusnya akan berlaku. Ini kerana pendapan nikel tanpa elektrod hanya berlaku ke atas permukaan tertentu sahaja. Tindak balas penurunan bermula secara spontan ke atas sesetengah logam seperti logam kumpulan VIII di dalam jadual berkala (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt) di dalam bentuk logam aktif. Logam aktif dari kumpulan VIII dikenali sebagai mangkin penghidrogen-pengdehidrogenen. Ni, Co, Pd dan Rd telah diklasifikasikan aktif pemangkinan. Logam yang lebih elektropositif daripada Ni, seperti ferum dan aluminium akan terlebih dahulu di ambil alih oleh nikel daripada larutan ionnya seperti berikut:



Atau

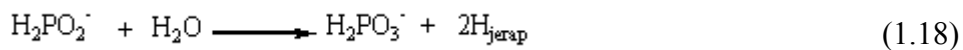


Pembentukan permukaan bermangkin contohnya $\text{Ni}_{\text{mangkin}}^0$. Fasa permulaan di dalam proses pemendapan adalah tindak balas penggantian. Substrat dan logam yang lebih elektropositif akan membentuk sel galvanik dalaman. Tindak balas pada permukaan seperti pendapan nikel tanpa elektrod melibatkan beberapa langkah iaitu;

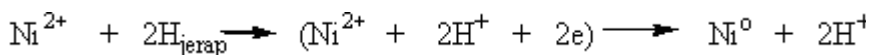
- 1) Pembauran reaktan (Ni^{+2} , H_2PO_2^-) pada permukaan
- 2) Penjerapan reaktan pada permukaan
- 3) Tindak balas kimia pada permukaan
- 4) Penyahjerapan hasil-hasil (H_2PO_3^- , H_2 , H^+) dari permukaan
- 5) Pembauran hasil-hasil keluar dari permukaan.

Langkah-langkah ini berlaku secara berturutan dan jika salah satu tindak balas berlaku dengan kadar perlahan yang malar berbanding dengan yang lain, maka ia akan mempengaruhi kadar tindak balas yang seterusnya.

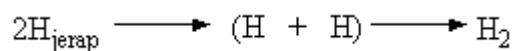
Bersesuaian dengan mekanisme tindak balas (1), (2) dan (3). Kajian turut membuktikan bahan penurun nikel tulen ialah atom hidrogen yang bertindak dengan mangkin heterogen pada permukaan nikel bermangkin. Atom hidrogen terhasil dari tindak balas air dengan hipofosfit telah menyerap pada permukaan bermangkin.



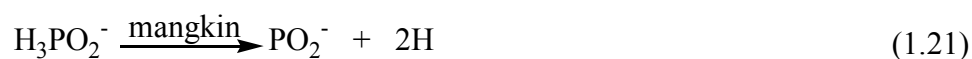
Penyerapan atom hidrogen menurunkan ion nikel pada permukaan bermangkin



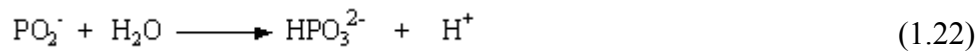
Evolusi gas hidrogen biasanya diikuti dengan penurunan bermangkin nikel. Ia disifatkan kepada penggabungan semula 2 atom hidrogen.



Walaupun bagaimanapun pembentukan atom hidrogen kepada pendehidrogenan dari ion hipofosfit semasa pembentukan ion metafosfit juga berlaku;



diikuti dengan pembentukan molekul ortofosfit dan ion hidrogen seperti berikut;



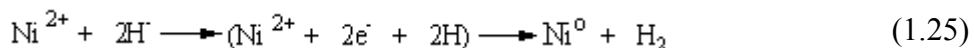
Tindak balas kedua di antara hipofosfit dan atom hidrogen membentuk fosforus:



Mekanisme kedua dikenali sebagai mekanisme penukaran hidrida. Hipofosfit bertindak sebagai penderma ion hidrida (H^-). Di dalam larutan beralkali, langkah pertama melibatkan mekanisme tindak balas air dengan hipofosfit pada permukaan mangkin. Ia digambarkan oleh persamaan berikut;



Penurunan ion nikel di dalam mekanisme ini telah diterima seperti persamaan berikut;

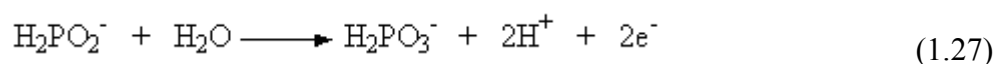


Ion hidrida boleh juga bertindak dengan air di dalam larutan alkali;



Kehadiran hidrogen sebagai ion hidrida sebenarnya berikatan kepada fosforus di dalam hipofosfit. Jika persamaan (1.25) termasuk di dalam skematik ini, kopemendapan fosforus juga dapat dijumlahkan. Mekanisme hidrida telah menunjukkan penjelasan untuk kedua-dua penurunan nikel dan hidrogen.

Mekanisme ketiga ini dikenali sebagai mekanisme elektrokimia. Teori ditunjukkan dengan tindak balas anodik dimana elektron terhasil melalui tindak balas antara air dan hipofosfit seperti persamaan berikut;



Tindak balas katodik yang menggunakan penjanaan elektron di dalam persamaan (1.27)



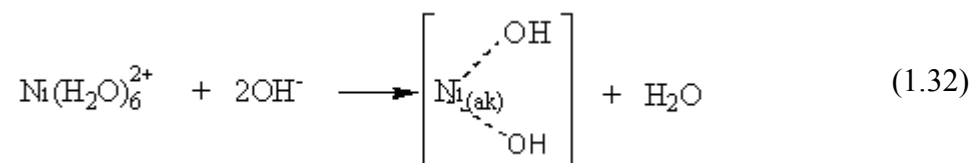
Menurut mekanisme ini, evolusi gas hidrogen telah mengambil tempat semasa pembentukan nikel. Tindak balas yang berlaku adalah seperti persamaan (1.29). Mekanisme elektrokimia menyifatkan kepekatan ion nikel memainkan peranan penting di dalam penentuan kadar pemendapan; walaubagaimanapun ia tidak berlaku seperti yang dijangkakan.

Mekanisme ke empat melibatkan koordinasi ion hidroksil dengan ion heksaakuonikel. Penurunan nikel pada permukaan mangkin ditunjukkan seperti tindak balas-tindak balas berikut;

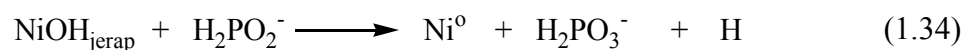
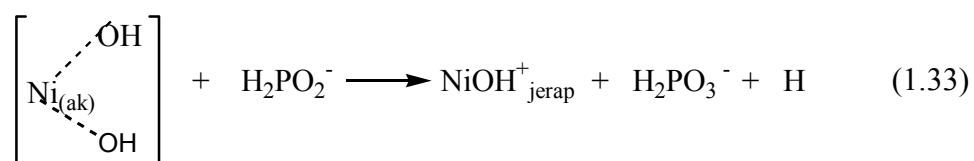
Pengionan air pada permukaan nikel bermangkin;



Koordinasi ion hidroksil kepada ion nikel tersolvat;



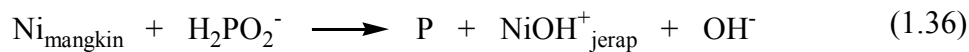
Tindak balas hidrolisis nikel dengan hopofosfit:



$\text{NiOH}_{\text{jerap}}$ menunjukkan hidrolisis Ni^{2+} terjerap pada permukaan bermangkin. Pembentukan atom-atom hidrogen melalui tindak balas [1.33] dan [1.34] adalah hasil daripada ikatan P-H. Kedua-dua atom hidrogen boleh bertindak balas dan seterusnya menjadi gas hidrogen:

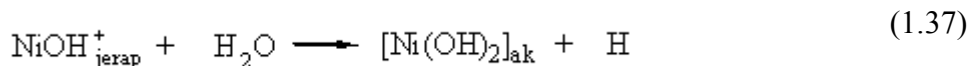


Saling tindak langsung permukaan nikel bermangkin dengan hipofosfit memberikan kopemendapan fosforus:

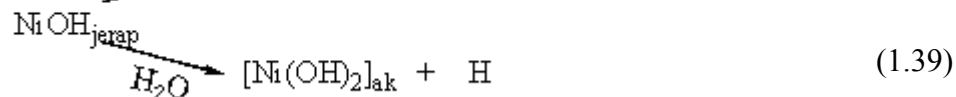
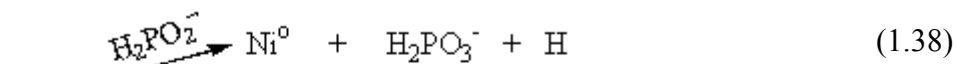


Kuprum, ferum dan paladium boleh diturunkan dengan H_2PO_2^- tanpa kopemendapan fosforus tetapi gangguan dari sifat semulajadi kimia logam pula akan berlaku..

Nikel terhidrolisis boleh bertindak dengan air seperti berikut:

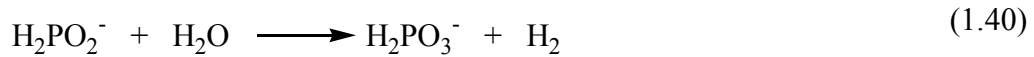


Tindak balas [23] dan [26] telah menunjukkan saingan tindak balas, iaitu:

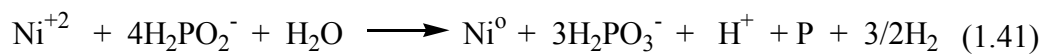


Penjerapan NiOH memainkan peranan di dalam morfologi lamela yang hadir di dalam pendopan nikel tanpa elektrod. Lamela ini merujuk kepada perbezaan dari masa ke semasa yang mengandungi fosforus di dalam pendopan. Ia berlaku selagi spesis NiOH terjerap tetap hadir pada permukaan mangkin dan tindak balas [1.34] mengambil bahagian, pemendapan fosforus merujuk kepada persamaan [1.36] tidak akan berlaku. Permukaan logam $\text{Ni}_{\text{mangkin}}$ mesti bersesuaian untuk saling tindak terus dengan H_2PO_2^- kepada pembentukan fosforus.

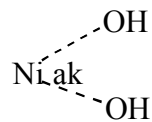
Walau bagaimanapun jika tindak balas [1.37] berlaku, permukaan logam Ni mungkin yang telah diterangkan sebelum ini dengan penjerapan spesies NiOH sekarang bebas untuk saling tindak dengan H_2PO_2^- . Ini adalah bukti menunjukkan bahawa sebarang masa antara tindak balas [1.34] dan [1.37] akan mendahului kepada morfologi lamela. Tindak balas ion hipofosfit dengan air termasuk juga di dalam skema tindak balas:



Tindak balas keseluruhan adalah seperti berikut:



Daripada persamaan [1.38], kadar mol $[\text{Ni}]/[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$ telah menunjukkan kepada $1/4$ (0.25).



Skematik ini menunjukkan spesies yang bertindak terbentuk dengan kehilangan ikatan ion OH^- di dalam sfera penyelarasan daripada sebahagian pensolvatan ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4^{+2}$ dan bukan NiOH.

Apabila nikel hidroksida menjadi mendak, fenomena penghalangan terbukti. Jika ion hidroksil berikatan kuat pada nikel, ia tidak akan bertindak dengan ion hipofosfit. Penjerapan spesies dihidrolisiskan pada permukaan aktif mungkin akan meningkatkan kelabilan pada ikatan pengkoordinatan (Mallory and Hajdu, 1990).

1.7 Objektif Penyelidikan

Kajian yang dijalankan adalah tertumpu kepada penyediaan, pengujian kekonduksian dan pencirian mangan dioksida elektrolitik (EMD) terdop nikel yang disediakan dengan kaedah pendopan tanpa elektrod. Objektif kajian adalah:-

1. Menyediakan sampel EMD terdopan nikel dengan berbagai kuantiti (g) PdCl_2 , SnCl_2 dan NiSO_4 semasa proses pendopan nikel pada EMD.
2. Menentukan kuantiti (g) yang optima bagi PdCl_2 , SnCl_2 dan NiSO_4 yang digunakan sebagai larutan di dalam proses pendopan.
3. Mengkaji kesan peratus pendopan nikel pada EMD terhadap kekonduksian elektrikny.
4. Mencirikan sampel-sampel menggunakan alat SEM, EDAX dan XRD.
Seterusnya sampel terbaik akan dilakukan pencirian menggunakan BET-nitrogen.

RUJUKAN

- Azrinawati Mohd. Zin (2002). “ Investigation on Proper of graphilic Carbon as Cathod Material in Rechargeable Alkaline Manganese Dioxide-Zinc (RAM) Battery.” Universiti Teknologi Malaysia: MSc. Thesis
- Barak, M. and Swift Hook, D.T (1980). “*Electrochemical Power Sources: Primary and Secondary Batteries.*” England: Peter Peregrinus LTD. 121-129.
- Binder, L. Kordesh, K. and Urdl, P. (1996). “Improvement of the Rechargeable Alkaline MnO₂-Zn Cell.” *Journal Electrochem. Soc.* **143 (1)**. 13-15.
- Charkey, A. (1999). “Calcium Zincate Electrode for Alkaline Batteries and Method for Making Same.” U.S. Patent 5,863, 676.
- David Linden and Thomas B. Reddy (2001). “Handbook of Batteries.” 3th. ed. United State: McGraw Hill Companies.
- Dell, R.M. and Rand, D.A.J. (2001). “Understanding Batteries.” Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Donne, S.W., Lawrance, G.A. and Swinkels, D.A.J. (1997). “Redox Processes at the Manganese Dioxide Electrode. I. Constants – Current Intermittent Discharge.” *J. Electrochem. Soc.* **144 (9)**. 2949-2953.
- Ivad, J.D. and Kordesch, K. (1998) “The Status of the Rechargeable Alkaline Manganese Dioxide / Zinc Battery.” Canada: Battery Technologies Inc.
- Ivad, J.D. and Kordesch, K. (2000a) “An Update On Rechargeable Alkaline Manganese (RAMTH) Batteries.” 39 th *Power Source Conference. Canada. Cherry Hill.*

Ivad, J.D. and Kordesch, K. (2000b) "Rechargeable Alkaline Manganese Dioxide / Zinc Battery". Canada Battery Technologies Inc.

Klien, M. (1997). "Method For Fabricating A Battery Electrode." (U.S. Patent 5,611,823).

Kordesch, K. and Ivad, J.D.(1998), "The Rechargeable Alkaline MnO₂-Zn (RAMTH) Batteries For Consumer Applications." NPC'98 Nagoya Japan: Battery Technologies Inc.

Kordesch, K , Gselimann, J. and Tomantschger, K. (1981) " The Alkaline Manganese Dioxide- Zinc Cell." *J. Electroanal. Chem.*. 118. 187-201.

Kordesch K. and Faistauer, C. (1997). "RAMTM Cells with Low- Cost Chargers May Compete with MnO₂-Zn Primaries on the Global Market." Joint International Meeting ESC/ISE Paris. Battery Technologies Inc.

Kordesch, K. and Shen, Y. (1998). " Low-Cost Circuits and Equalizing Series-Charger for Rechargeable Alkaline MnO₂- Zinc Consumer Batteries and Improved RAMTM Power System." Annual International Power Source Conference: Nagoya, Jepun: Battery Tech. Inc.

Kordesch, K. and Weissenbacher, M. (1994). "Rechargeable Alkaline Manganese Dioxide/Zinc Batteries." *Journal Power Sources*. 51. 61-78.

Lee, R.E. (1993). "Scanning Electron Microscopy and X- ray Microanalysis." PTR Prentice Hall, New Jersey. 93-115.

Leofanti, G. , Padovan, M. , Tozzala, G. and Venturelli, B. (1998). "Surface Area and Pore Texture of Catalysts". *Catalysis Today* 41. 207 – 219.

Lipson, H. and Steeple, H. (1970). "Interpretation of X-ray Powder Diffraction Pattern." MacMillan. London. 1-57.

Mallory, Glen O. and Hajdu Juan B. (1990). "Electroless Plating: Fundamentals And Application." Edisi Cetakan Ulangan. United States: American Electroplaters and Surface Finisher Society (AESF). 1 – 11.

Nartey, V. K. , Binder, L. and Huber,A. (2000), "Production and Characterization of Titanium Doped Electrolytic Manganese Dioxide for Use in Rechargeable Alkaline Zinc/ Manganese Dioxide Batteries." *Journal of Power Sources* . **87**.205-206.

Parker Konrad (1992). "Electroless Nickel; State of Art". *Journal of Plating and Surface Furnishing*. 30

Parkinson, R. Nickel Development Institute. NiDI Tech. Series No. 10 081.

Powder diffraction files, Inorganic phases, 1995. International centre for diffraction data, American society of testing material.

Rafidah Ahmad (1993). " Kesan Penyaduran Ultrasonik Ke Atas Sifat Makenikal dan Sifat tahan Karat Barangan Saduran Nikel Tanpa Elektrik." Universiti Teknologi Malaysia: Tesis Sarjana Muda

Roll, A. (1975). "Metal Furnishing".**55** . 55

Sadji, B., Micka, K. and Krti, P. (1995). "Study of the Rechargeable Manganese Dioxide Electrode." *Electrochimica Acta*. **40 (12)**. 2005-2011.

Shen Yuwei (1997), "Study and Improvement of the Rechargeable Alkaline Manganese-Zinc System." Technical University Graz, Australia: Dissertation.

Shivkumar, R., Parutimal K.G. and Vasudevan, T. (1998). "Studies with Porous Zinc Electrodes with Additives for Secondary Alkaline Batteries." *Journal of Power Sources*. **75**. 90-100.

Sing, K.W. dan Parfitt, G.D. (1976). "Characterization of Powder Surfaces".
New York : Academic Press. 22 – 158.

Van der Pauw, L.J. (1958). " A Method of Measuring Specific Resisitivity and
Hall Effect of Disc of Arbitrary Shape." *Philips Research Reports*. **13**.1-9.

Wells, O.C. (1974). " Scanning Electron Microscopy." Mc Graw Hills Book
Company. United States of America. 89-106.

Williamson, F.L (1997), "Rechargeable Alkaline Battery System." Alabama:
Avex Electronics, Inc.

Wroblowa, H.S. and Gupta, N. (1987). "Rechargeable Manganese Oxide
Electrodes: Part II Physically Modified Materials." *Journal of
Electroanalytical Chemistry*. **283**. 93-102.